

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L5: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 19, 1982

DERWENT-ACC-NO: 1983-01202K

DERWENT-WEEK: 198301

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alpha-hydroxy-aldehyde or -ketone prepn. - by electrolysing aldehyde or ketone in alcoholic soln. in presence of iodine cpd.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

TOYO SODA MFG CO LTD

CODE

TOYJ

PRIORITY-DATA: 1981JP-0072894 (May 16, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 57188686 A

November 19, 1982

004

INT-CL (IPC): C25B 3/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57188686A

BASIC-ABSTRACT:

Alpha-hydroxyaldehyde or alpha-hydroxyketone is prepd. by electrolysing an aldehyde or ketone of formula (I) or (II) in alcoholic soln. in the presence of I cpd. R1, R2 and R3 are H or 1-20C opt. branched alkyl. n is 3-5. The alcoholic solvent may have a water-retaining ratio of 10-90%.

Pref. the aldehyde is acetaldehyde, propionaldehyde, isobutyraldehyde, etc. and the ketone is acetone, MEK, pentanone, etc. The alcoholic solvent may be methanol, ethanol, propanol, etc. The I cpd. is the Na, K, Mg, Zn or Ca salt and is pref. added to the alcoholic soln. at 0.01-0.5 mol. per mol. aldehyde or ketone.

Products are useful as raw materials for medicines and are prepd. at normal temps. and pressures, without causing pollution problems. The reaction product is easily sepd.

TITLE-TERMS: ALPHA HYDROXY ALDEHYDE KETONE PREPARATION ELECTROLYTIC ALDEHYDE KETONE ALCOHOLIC SOLUTION PRESENCE IODINE COMPOUND

ADDL-INDEXING-TERMS:

PHARMACEUTICAL RAW MATERIAL

DERWENT-CLASS: B05 C03 D23 E17

CPI-CODES: B10-D01; B10-E04D; C10-D01; C10-E04D; D09-A; E10-D01C; E10-E04F;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M2 *01*

Fragmentation Code

G033 G038 G553 G563 G573 H4 H401 H461 H481 H8
J471 J561 J581 M280 M311 M312 M313 M314 M315 M316
M320 M321 M331 M332 M333 M340 M342 M349 M381 M391

WEST

Generate Collection

Print

L3: Entry 187 of 204

File: JPAB

Nov 19, 1982

PUB-NO: JP357188686A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57188686 A
TITLE: PRODUCTION OF ALPHA-HYDROXY CARBONYL COMPOUND

PUBN-DATE: November 19, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

WATANABE, HIROYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYO SODA MFG CO LTD

APPL-NO: JP56072894

APPL-DATE: May 16, 1981

US-CL-CURRENT: 205/447; 205/449

INT-CL (IPC): C25B 3/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To synthesize the raw materials for medical goods, etc. from inexpensive starting raw materials in one stage by electrolyzing the aldehyde or ketones expressed by the formula I or the formula II in water or water-contg. alcohol where an iodine compd. exists.

CONSTITUTION: The soln. consisting of aldehyde or ketones expressed by the formula I or the formula II, an iodine compd., and water or water-contg. alcohol of 10~90% water contents is put into an electrolytic cell. It is electrolyzed at a constant current density by using an oxidation resistant material (platinum, graphite) as the anode and copper, platinum, etc. as the cathode. In this way, α -hydroxy carbonyl compds. are synthesized easily.

COPYRIGHT: (C) 1982, JPO & Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-188686

⑤ Int. Cl.³
C 25 B 3/00

識別記号

庁内整理番号
6761-4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ α-ヒドロキシカルボニル化合物の製造方法

⑯ 発明者 渡辺博幸

新南陽市大字富田2591番地

⑰ 特 願 昭56-72894

⑱ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社

⑲ 出 願 昭56(1981)5月16日

新南陽市大字富田4560番地

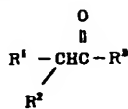
明 細 書

1 発明の名称

α-ヒドロキシカルボニル化合物の製造方法

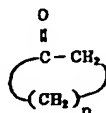
2 特許請求の範囲

(1) ヨウ素化合物の存在下に、一般式



(但し、R¹、R²、R³は水素或いはC₁~C₂₀の直鎖或いは分岐鎖アルキル基から選ばれる。)

または、



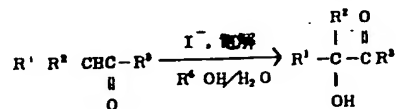
(但し、nは3~5の整数から選ばれる。)で表わされるアルデヒドまたはケトン在水或いは含水アルコール中で電解反応を行うこと

を特徴とするα-ヒドロキシアルデヒドまたはα-ヒドロキシケトン類の製造方法。

(2) 含水率が10%から90%である含水アルコールを用いる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

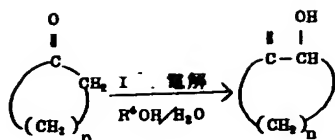
3 発明の詳細な説明

本発明は、α-ヒドロキシカルボニル化合物を製造する方法に関する。詳しくは、ヨウ素化合物の存在下にアルデヒドまたはケトン類(以下、カルボニル化合物と略す。)を電解反応を行い、医薬品原料等として有用なα-ヒドロキシアルデヒド類またはα-ヒドロキシケトン類を製造する方法に関するもので、下配の反応式で表わされる。



(R¹、R²、R³は水素或いはC₁~C₂₀の直鎖或いは分岐鎖アルキル基、R⁴はC₁~C₄の直鎖或いは分岐鎖アルキル基から選ばれる。)

または、



(但し、 R^4 は上記と同じ、 n は3~5の整数から選ばれる。)

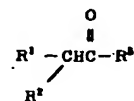
従来、 α -ヒドロキシカルボニル化合物の製造法としては、 α -ハロケトン類の加水分解、ビシナルジオール類の過酸触媒を用いた部分酸化法(例えば、特公昭55-45537)、カルボニル化合物を四酢酸鉛、三酢酸タリウム等の金属酢酸化物で酸化する方法、エノールエステル、エノールシリールエーテル類を過酸化水素、メタクロロベン安息香酸等の過酸化物で酸化する方法及び電解反応により酸化する方法(例えば、特公昭55-50115)等が知られている。しかし、これらの方法は、いずれも出発物質が高価であったり、金属酢酸化物、カルボン酸等の副生成物を生じたり、爆発性の高い試薬を用いるなどの欠点を有し、必

ずしも工業的に有利な方法ではない。

本発明者は、従来の技術の欠点に鑑み、その解決方法について鋭意研究を重ねた結果、ヨウ素化合物の存在下にカルボニル化合物の電解反応を行うことにより、その目的が容易に達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

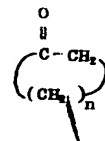
本発明は、ヨウ素化合物の存在下にカルボニル化合物を水或いは含水アルコール中で、所定の電圧を過電し電解反応を行い、 α -ヒドロキシカルボニル化合物を製造するものであるが、無隔膜電解槽或いは隔膜式電解槽のいずれも用い得る。

本発明に用いるカルボニル化合物は、一般式



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素或いは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖或いは分岐鎖アルキル基から選ばれる。)

または、



(但し、 n は3~5の整数から選ばれる。)

で表わされるカルボニル化合物であり、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、カプリルアルデヒド、ラウリルアルデヒド、ステアリルアルデヒド等のアルデヒド類及び例えば、アセトン、メチルエチルエトン、ペンタノン、2-メチルペンタノン、2,4-ジメチルペンタノン、3-メチルペンタノン、2,2,4-トリメチルペンタノン、デカノン、ペンタデカノン、ドデカノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロオクタノン等のケトン類である。

溶媒としては、水単独或いは10ないし90%の含水アルコールを用いることができる。好ましくは、10ないし40%の含水アルコール中で行う。

アルコールとしては、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の低級アルコールであり、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、 n -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 i -ブチルアルコールである。

溶媒量は特に制限はないが、該カルボニル化合物の濃度として1~50重量%で行うことが好ましい。なお、該カルボニル化合物の水への溶解度を上昇させるために、例えば、ニトロメタン、アセトニトリル等の本反応に対し不活性の極性溶媒を併用することも可能である。

本発明に用いられるヨウ素化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、亜鉛、カルシウム、コバルト、鉄、ニッケル、バリウム、マンガン等のヨウ化物及び例えば、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム等の第4級アンモニウムのヨウ化物を用いることができる。

ヨウ素化合物の添加量は、該カルボニル化合物1モルに対し0.01~0.5モルで充分である。また、電解液の電導度を上昇させるために、本反応に不活性な支持電解質を添加することもできる。

電極としては、通常用いられる電極を用いることができる。陽極としては、耐酸化性の材質、例

えば、白金、グラファイト、酸化鉛及びこれらの合金或いはチタンに酸化ルテニウムのような金属酸化物をメッキしたもの等を用いることができる。陰極材質としては、例えば、銅、白金、グラファイト、水銀、鉄等を用いることができる。

電流密度及び反応温度については特に制限はないが、電流密度 0.1 A/cm^2 から 3.0 A/cm^2 で 20°C ~ 40°C で行うことが好ましい。反応温度は必要に応じ、冷却下或いは加熱下に行うこともできる。また、電解反応中に形成される試薬の濃度差をなくすために、攪拌を行うことが好ましい。

本発明に従えば、簡単かつ安全な反応操作により、アルデヒドから一段階で α -ヒドロキシカルボニル化合物が製造され、また消費される原料はカルボニル化合物及び水のみであり、廃棄物がなく、無公害である。さらに、本反応は常温常圧下の温和な条件下に行うことができ、目的物の分離が容易であり、省資源、省エネルギー的な方法である。

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明す

実施例 2

溶媒として20%含水メタノール30ml、シクロヘキサノン5g (5.10 mmol)を用いた以外は実施例1と同様な条件下に電解を行った。このとき反応 $23 \sim 25^\circ\text{C}$ 、端子電圧 $6 \sim 6.5 \text{ V}$ であった。反応終了後、アルコールを減圧留去し、残渣をエーテル抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エーテルを減圧留去し、白色固体を得た。白色固体をエタノールより再結晶を行い、2-ヒドロキシシクロヘキサノン3.1g (mp. $110 \sim 112^\circ\text{C}$ 、収率53.3%)を得た。

実施例 3

溶媒として40%含水エタノール30ml、電極として直径0.5mm、長さ20mmの白金線をコイル状にしたものを2本用いた以外は実施例2と同様な方法により電解を行い、2-ヒドロキシシクロヘキサノン2.9g (収率50.0%)を得た。このとき反応温度は $25 \sim 27^\circ\text{C}$ 、端子電圧は $12 \sim 13 \text{ V}$ であった。

る。

実施例 1

50mlの円筒型電解槽にシクロヘキサノン1g (10.2 mmol)、ヨウ化カリウム1g (6.0 mmol)、水30mlからなる溶液を入れ、陽極として長さ45mm、幅15mm、厚さ2mmのグラファイト電極、陰極として長さ45mm、幅15mm、厚さ2mmの鉛板を用いて、磁気攪拌機でよく攪拌を行ないながら、一定電流0.5Aで2F/mol.の電気量を通電した。このとき反応温度は $23 \sim 25^\circ\text{C}$ 、端子電圧は $5.5 \sim 6 \text{ V}$ であった。反応終了後、生成物をガスクロマトグラフ(カラム:PEG20M)により分析を行い、2-ヒドロキシシクロヘキサノン0.1g (収率10%)が生成していることが明らかになった。

2-ヒドロキシシクロヘキサノン (mp. $110 \sim 112^\circ\text{C}$) は別途合成を行い、ガスクロマトグラムの保持時間及びマススペクトルの開裂様式の一致により構造の確認を行った。

実施例 4

シクロヘキサノンの代りにアセトアルデヒド5g (0.11 mol)を用いた以外は実施例2と同様な方法により電解を行った。このとき反応温度は $23 \sim 26^\circ\text{C}$ 、端子電圧は $6.5 \sim 7 \text{ V}$ であった。反応終了後、溶媒を減圧下留去し、残渣にエタノール5mlを加えた。この溶液に2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬20mlを加へ、析出した沈殿をエタノールで再結晶を行い、グリコールアルデヒドの2,4-ジニトロフェニルヒドラジン5.2g (mp. $154 \sim 156^\circ\text{C}$ 、収率20.8%)を得た。

実施例 5

シクロヘキサノンの代りにプロピオンアルデヒド5g (8.62 mmol)を用いた以外は実施例2と同様な方法により電解を行い、 α -ヒドロキシプロピオンアルデヒドの二量体、すなわち、2,5-ジヒドロキシ-3,6-ジメチル-4-ジオキサン4.3g (mp. $105 \sim 107^\circ\text{C}$ 、収率67%)を得た。

得た。

実施例 6

シクロヘキサノンの代りにイソブチルアルデヒド 5 g (62.4 mmol.) を用いた以外は実施例 3 と同様な方法により電解を行い、 α -ヒドロキシイソブチルアルデヒド 0.73 g (bp. 62~64 °C/45 mm, 収率 12%) を得た。

実施例 7

シクロヘキサノンの代りにアセトン 5 g (86.2 mmol.) を用いた以外は実施例 2 と同様な方法により電解を行った。このとき反応温度は 22~24 °C、端子電圧 6.2~7 V であった。反応終了後、実施例 2 と同様な操作により得られたエーテル溶液を減圧蒸留し、 α -ヒドロキシアセトン 2.7 g (bp. 46~48 °C/15 mm, 収率 42%) を得た。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社